

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP411057752A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11057752 A

TITLE: CONTROLLING METHOD AND  
DEVICE OF TOC COMPONENT REMOVAL

PUBN-DATE: March 2, 1999

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME

YO, SATOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME

COUNTRY

JAPAN ORGANO CO LTD

N/A

APPL-NO: JP09236492

APPL-DATE: August 19, 1997

INT-CL (IPC): C02F001/72, C02F001/72 , C02F001/00  
, C02F001/32 , C02F001/42  
, C02F001/78

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable and exact controlling method and device of a TOC component removal by controlling by

feeding back the generating amount of a hydroxyl radical depending on a TOC value of treated water after treatment with the hydroxyl radical.

SOLUTION: In this device, the TOC value of treated water after treatment with a hydroxyl radical is monitored, the generating amount of the hydroxyl radical is controlled by feeding back so that the TOC value becomes 0.5-2.5 mg/L and so that the TOC value of the final treated water becomes  $\leq 0.3$  mg/L by an ion removal at a post stage. A combination of ozone and hydrogen peroxide, a combination of the ozone and alkali and a combination of the ozone and an UV ray are used preferably as a hydroxyl radical generating mechanism.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-57752

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 2 F 1/72	1 0 1	C 0 2 F 1/72	Z
			1 0 1
1/00		1/00	T
1/32		1/32	
1/42		1/42	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-236492

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月19日

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72) 発明者 楊 敏

埼玉県戸田市川岸1丁目4番9号 オルガ  
ノ株式会社総合研究所内

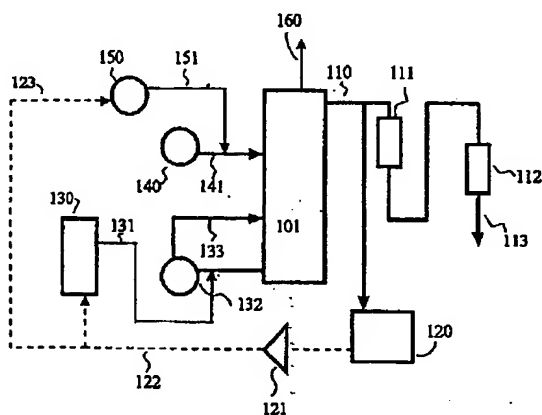
(74) 代理人 弁理士 三浦 進二

(54) 【発明の名称】 TOC成分除去の制御方法及び装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 TOC成分含有水中のTOC成分をヒドロキシルラジカルにより有機酸まで分解し、得られる処理水からイオン除去するTOC成分除去方法において、ヒドロキシルラジカルによる処理後の処理水のTOC値によりヒドロキシルラジカル発生量をフィードバック制御することにより、安定で正確なTOC成分除去の制御方法及び装置を提供する。

【解決手段】 ヒドロキシルラジカルによる処理後の処理水のTOC値を監視し、このTOC値が0.5～2.5mg/Lとなるようにヒドロキシルラジカル発生量をフィードバック制御し、後段のイオン除去で最終処理水のTOC値が0.3mg/L以下となるようにする。ヒドロキシルラジカル発生機構としては、オゾンと過酸化水素の組み合わせ、オゾンとアルカリとの組み合わせ、オゾンと紫外線との組み合わせが好ましく用いられる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 TOC成分含有水中のTOC成分をヒドロキシルラジカルにより少なくとも有機酸まで分解し、得られる処理水中の有機酸を更にイオン除去手段により処理することによりTOC成分を除去して純水を製造するに当たり、ヒドロキシルラジカルにより処理された処理水のTOC値を監視し、そのTOC値が0.5～2.5mg/Lとなるようにヒドロキシルラジカルの発生量を自動制御し、前記イオン除去手段により処理された最終処理水中のTOC値を0.3mg/L以下にすることを特徴とするTOC成分除去の制御方法。

【請求項2】 前記ヒドロキシルラジカルをオゾンと過酸化水素との組み合わせにより発生させ、このヒドロキシルラジカルにより処理された処理水のTOC値が0.5～2.5mg/Lとなるように、オゾン発生量を制御しながら過酸化水素の供給量をオゾン発生量と連動させて制御することにより前記のヒドロキシルラジカルの発生量を自動制御することを特徴とする請求項1に記載のTOC成分除去の制御方法。

【請求項3】 前記ヒドロキシルラジカルをオゾンとアルカリとの組み合わせにより発生させ、このヒドロキシルラジカルにより処理された処理水のTOC値及びpH値を監視し、前記処理水のTOC値が0.5～2.5mg/Lとなるように、オゾン発生量を制御しながら前記処理水のpH値がアルカリ側になるようにアルカリの添加量を制御することにより前記のヒドロキシルラジカルの発生量を自動制御することを特徴とする請求項1に記載のTOC成分除去の制御方法。

【請求項4】 前記ヒドロキシルラジカルをオゾンと紫外線ランプとの組み合わせにより発生させ、このヒドロキシルラジカルにより処理された処理水のTOC値が0.5～2.5mg/Lとなるように、オゾン発生量を制御しながら前記紫外線ランプの出力量をオゾン発生量と連動させて制御することにより前記のヒドロキシルラジカルの発生量を自動制御することを特徴とする請求項1に記載のTOC成分除去の制御方法。

【請求項5】 TOC成分含有水中のTOC成分をヒドロキシルラジカルにより少なくとも有機酸まで分解するためのヒドロキシルラジカル発生装置、前記ヒドロキシルラジカル発生装置からの処理水中のTOC成分としての有機酸を除去するためのイオン除去装置、前記ヒドロキシルラジカル発生装置からの処理水のTOC値を監視し、そのTOC値が0.5～2.5mg/Lとなるようにヒドロキシルラジカルの発生量を自動制御し、前記イオン除去装置からの最終処理水中のTOC値を0.3mg/L以下にするためのフィードバック制御機構を包含することを特徴とするTOC成分除去の装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、TOC成分除去の

2

制御方法及び装置に関し、特に、TOC成分を実質的に含まない水、例えば、電子工業の洗浄工程に使われる純水、超純水の製造や回収のためのTOC成分除去の制御方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 オゾン、過酸化水素、紫外線及び各種酸化触媒などを適当に組み合わせることにより、個々のこれらの酸化手段単独よりも酸化力が強いヒドロキシルラジカルが発生する。これらの酸化手段は酸素元素と水素元素以外のものを発生しないので、二次汚染の恐れが低く、後段の処理における塩負荷も低くなる。このような特徴から、上記の各種酸化手段の適当な組み合わせやオゾンとアルカリとの組み合わせ（アルカリは酸化剤では無いが、この組み合わせによりヒドロキシルラジカルが発生する）によりヒドロキシルラジカルを発生させ、これによりTOC成分含有水（以下、時に「原水」と言う）中のTOC成分を酸化分解して、純水、超純水等の製造並びに使用後の純水、超純水の回収のために原水からTOC成分除去を行うことが広く行われている。

【0003】 このように、上記の各種酸化手段の種々の組み合わせやオゾンとアルカリとの組み合わせにより、共通してヒドロキシルラジカルが発生するが、これらの組み合わせは、それぞれ互いに異なった特徴を有する。例えば、過酸化水素と紫外線（UV）との組み合わせは古典的な使い方であるが、反応速度が遅いため、数時間以上の反応時間を要するのが通常である。オゾンと紫外線（UV）との組み合わせは、オゾンによるUV吸収率が非常に高いため、反応速度はかなり速くなるが、紫外線照射装置のためにイニシャルコストとランニングコスト（電力料と紫外線ランプの交換費用を含む）の両方が増加することになる。オゾンとアルカリとの組み合わせは、反応速度が速く、ランニングコストも低いが、アルカリ側で反応するため高濃度のTOC成分が存在する場合に、炭酸イオン（ $\text{CO}_3^{2-}$ ）や重炭酸イオン（ $\text{HCO}_3^-$ ）等のラジカスカベンジャーによる反応阻害を受ける（アルカリ側では、TOC成分の分解生成物の一つである二酸化炭素が炭酸イオンや重炭酸イオンとして存在し、高濃度のTOC成分が存在する場合には、二酸化炭素の生成量も多くなるため）。一方、オゾンと過酸化水素との組み合わせは、反応速度は少し落ちるが、ラジカスカベンジャーからの影響が少なく、経済的にも有利であるため、比較的広い使用選択幅を持つものになる。なお、重炭酸イオンよりも炭酸イオンの方がラジカスカベンジャーとしての作用が大きい。

【0004】 また、上記のいずれのヒドロキシルラジカル発生機構においても、中間生成物として有機酸を生成するため、かかるヒドロキシルラジカル発生機構で更に実質的に完全に二酸化炭素と水にまで酸化分解してTOC成分を実質的に完全に除去するのでは無く、経済的な処理方法として、生成した有機酸の中で二酸化炭素と水

3

にまで分解されない分を残し、この有機酸残部を後段に設けたイオン除去機構〔例えば、イオン交換装置や逆浸透膜（RO）装置等のイオン除去装置〕を用いて除去することがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このようなTOC成分除去の殆どの場合、ヒドロキシルラジカル発生量の制御が行われていないため、安全サイドで装置を運転する。そのため、ヒドロキシルラジカルは常に過剰量となる。また、一部の場合には、原水のTOC値（TOC濃度）10 によるフィードフォワード制御が行われているが、TOC値とヒドロキシルラジカル必要量の関係は、分解除去対象物である原水中のTOC源（TOC成分としての有機物質の種類）により変わるため、原水のTOC値によるこのようなフィードフォワード制御では、正確さに欠ける。一方、イオン除去装置から得られた処理水のTOC値により、ヒドロキシルラジカル発生量をフィードバック制御すると、タイムラグが長くなるのは避けられず、イオン除去装置の前に設けた酸化剤分解用の活性炭接触装置の活性炭によりTOC成分が吸着されたり放出されたりするために安定な制御を確保し難く、また、イオン除去装置から得られる処理水のTOC値が非常に低い20 ため、充分な制御幅を確保し難い。

【0006】本発明は、従来技術の上述のような欠点を解消し、TOC成分含有水中のTOC成分をヒドロキシルラジカルにより少なくとも有機酸まで分解し、得られる処理水中の有機酸を更にイオン除去機構により処理することによりTOC成分を除去して純水を製造するに当たり、安定且つ正確なヒドロキシルラジカル発生量の制御を可能とするTOC成分除去の制御方法及び装置を提30 供せんとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記のような課題を解決するために行った下記のような実験の結果に基づいて完成されたものである。即ち、本発明は、TOC成分含有水中のTOC成分をヒドロキシルラジカルにより少なくとも有機酸まで分解し、得られる処理水中の有機酸を更にイオン除去手段により処理することによりTOC成分を除去して純水を製造するに当たり、ヒドロキシルラジカルにより処理された処理水のTOC値を監視し、そのTOC値が0.5～2.5mg/Lとなるようにヒドロキシルラジカル40 の発生量を自動制御し、前記イオン除去手段により処理された最終処理水中のTOC値を0.3mg/L以下にすることを特徴とするTOC成分除去の制御方法、並びに、TOC成分含有水中のTOC成分をヒドロキシルラジカルにより少なくとも有機酸まで分解するためのヒドロキシルラジカル発生装置、前記ヒドロキシルラジカル発生装置からの処理水中のTOC成分としての有機酸を除去するためのイオン除去装置、前記ヒドロキシルラジカル発生装置からの処理水のTO 50

4

C値を監視し、そのTOC値が0.5～2.5mg/Lとなるようにヒドロキシルラジカル40 の発生量を自動制御し、前記イオン除去装置からの最終処理水中のTOC値を0.3mg/L以下にするためのフィードバック制御機構を包含することを特徴とするTOC成分除去の装置を提供するものである。

【0008】本発明者の行った実験の結果によると、上述のようにイオン除去装置から得られた処理水のTOC値を0.3mg/L以下、好ましくは0.2mg/L以下にすれば、上記イオン除去装置からの処理水から超純水を製造する場合、後段の超純水製造装置におけるUV（紫外線）酸化、RO処理（逆浸透膜処理）等によりTOC値を更に0.02mg/L以下にすることができる50 ことが分かった。

【0009】一般に、ヒドロキシルラジカルによるTOC成分の分解経路（一連の反応）は分解対象物質の種類により異なるが、殆どの有機物は最終段階においてプロピオン酸、酢酸、蟻酸等の低分子有機酸を経て二酸化炭素と水とに変化する。従って、原水（TOC成分含有水）のTOC値やTOC源（TOC成分としての有機物質の種類）が異なっても、ヒドロキシルラジカルによる酸化処理により殆どのTOC成分が少なくとも低分子有機酸にまで転化した段階では、二酸化炭素と水に転化した分は最早TOC成分では無いので、ヒドロキシルラジカルによる処理後の処理水中のTOC値はかなり狭い範囲に入る。

【0010】オゾンと過酸化水素との組み合わせによる処理を例にすると、その処理水のTOC値範囲は凡そ0.5～2.5mg/Lになる。特に、アルコール系有機物が主なTOC源である場合、この組み合わせのヒドロキシルラジカルによる処理水のTOC値範囲は凡そ0.5～1.5mg/Lになる。原水の主なTOC源が分子量の大きい界面活性剤の場合、この組み合わせのヒドロキシルラジカルによる処理水のTOC値範囲は凡そ0.5～2.5mg/Lになる。このようにして得られた処理水について更にイオン除去を行うと、イオン除去後の処理水中のTOC値は0.3mg/L以下、殆どの場合0.2mg/L以下となる。

【0011】このように、ヒドロキシルラジカル発生装置からの処理水のTOC値は後段のイオン除去装置からの処理水のTOC値と一定の相関関係があるため、ヒドロキシルラジカル発生装置からの処理水のTOC値を所定値となるようにヒドロキシルラジカル発生量を制御すると、ヒドロキシルラジカル発生装置からの処理水のTOC値に相応したイオン除去装置からの処理水のTOC値が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

5

【0013】オゾン／過酸化水素反応槽（ヒドロキシルラジカル発生装置）からの処理水のTOC値が0.5～2.5mg/Lの範囲、望ましくは0.5～1.5mg/Lの範囲内になるようにオゾン発生量を制御すると、例えば、イオン交換樹脂処理（イオン除去処理）後の処理水のTOC値が0.3mg/L以下、殆どの場合0.2mg/L以下となる。この場合、過酸化水素の供給量はオゾン発生量に比例するように、詰まり、過酸化水素／オゾン重量比が0.2/1～0.4/1になるように制御するのが好ましい。

【0014】オゾンとアルカリとの組み合わせによるTOC成分除去もほぼ同様である。即ち、オゾン／アルカリ反応槽（ヒドロキシルラジカル発生装置）からの処理水のTOC値が0.5～2.5mg/Lの範囲、望ましくは0.5～1.5mg/Lの範囲内になるようにオゾン発生量を制御すると、イオン交換樹脂処理（イオン除去）後の処理水のTOC値が0.3mg/L以下、殆どの場合0.2mg/L以下となる。この場合、アルカリの添加量はオゾン発生量と比例させる代わりに、処理水のpH値によって制御するのが好ましい。詰まり、処理水のpHがアルカリ側、好ましくは8～11、更に好ましくは8.5～10.5の範囲内の値になるようにすればよい。なお、一般的に、pH値を高くすると、反応速度は大きくなるが、アルカリの添加量が多いのでそれだけイオン交換樹脂処理等のイオン除去処理における塩負荷が大きくなり、また、二酸化炭素が炭酸イオンや重炭酸イオン、特に炭酸イオンとして存在する割合が増えるのでラジカルスカベンジャーとしての作用も増大する。アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等を用いることができる。

【0015】オゾンと紫外線（UV）との組み合わせによるTOC成分除去もほぼ同様である。即ち、オゾン／UV反応槽（ヒドロキシルラジカル発生装置）からの処理水のTOC値が0.5～2.5mg/Lの範囲、望ましくは0.5～1.5mg/Lの範囲内になるようにオゾン発生量を制御すると、イオン交換樹脂処理（イオン除去）後の処理水のTOC値が0.3mg/L以下、殆どの場合0.2mg/L以下となる。この場合、例えば、紫外線（UV）ランプの出力量をオゾン発生量と連動させて制御するのが好ましく、UVランプ出力量はオゾン発生量に比例するように、詰まり、UVランプ出力量／オゾン発生量の比を0.2～5kw/kg-O<sub>3</sub>になるように制御すればよい。使用する紫外線ランプとしては、主波長が254nm、あるいは主波長が254nmと185nmである低圧水銀ランプ、及び主波長が365nmの高圧水銀ランプのいずれでもよいが、好ましくは主波長が254nmの低圧水銀ランプを使用する。

【0016】上述した好ましい実施の形態では、ヒドロキシルラジカル発生機構として、オゾン／過酸化水素、オゾン／アルカリ、オゾン／紫外線（UV）の各組み合

6

わせの場合について述べたが、フェントン酸化（Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）／紫外線（UV）、オゾン／酸化触媒、触媒（TiO<sub>2</sub>等）／紫外線（UV）などのAOP法（advanced oxidation processes、促進酸化法）と称される各種の方法を用いることもでき、また、詳述した組み合わせの方法やAOP法と称される方法から複数の方法を選んで更に組み合わせることもでき、例えば、多段に組み合わせたり、また、例えば、オゾン／過酸化水素／紫外線（UV）のように組み合わせる一段に用いることもできる。また、オゾンの発生方法としては、無声放電法、水電解法等の各種の方法を用いることができる。

【0017】ヒドロキシルラジカルによる処理後の処理水は、残存する酸化剤が後段のイオン除去装置において用いるイオン交換樹脂や逆浸透膜等の材料の劣化を引き起こす悪影響を回避するため、残存する酸化剤の除去をイオン除去に先立って行うのが通常である。残存酸化剤の除去方法としては、活性炭処理、還元剤（例えば、亜硫酸ナトリウム）注入、紫外線照射、還元触媒（例えば、パラジウム系触媒）接触等の方法を挙げることができるが、活性炭処理が低コスト且つ装置的にも簡便で好ましい。

【0018】上述した好ましい実施の形態では、一例として、イオン除去をイオン交換樹脂処理により行う場合について述べたが、イオン除去は、各種のイオン交換法（装置）や逆浸透膜（RO）法（装置）等のイオン除去法（装置）を用いて行うことができる。

【0019】なお、本発明方法による上述の制御に加えて、イオン除去装置からの処理水のTOC値をモニタリング（監視）し、イオン除去後の処理水のTOC値が0.3mg/L以下となるようにヒドロキシルラジカル発生量を制御する操作を補助的に追加することも有効であり、これにより、イオン除去後の処理水のTOC値をより確実に0.3mg/L以下とすることができる。

【0020】

【実施例】オゾン／過酸化水素の組み合わせによるTOC成分除去処理を一例として、以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】図1に実施例で用いたTOC成分除去装置を示すが、この図は本発明の装置の一例を示すシステムフロー図でもある。リアクター101がヒドロキシルラジカル発生装置で、このリアクター101には原水ポンプ140により原水ライン141から原水が送水される。リアクター101でヒドロキシルラジカル処理された後の処理水の一部はTOC計120でTOC値を計測され、このTOC値に基づきPID制御器121から制御用信号122が送信され、オゾン発生器130の制御を行うと共に、オゾン発生量と連動された過酸化水素ポンプ制御用信号123となり過酸化水素ポンプ150の

制御を行う。オゾン発生器130で生じたオゾン化ガスはオゾン化ガスライン131を通じて、リアクター101と連結された循環ライン133に注入され、循環ポンプ132によりリアクター101に供給される。なお、オゾンの溶解は、ディフューザー（diffuser、散気板）、エジェクター（ejector）、ラインミキサー（in-line mixer）等の種々の手段により行うことができる。過酸化水素ポンプ150により過酸化水素ライン151を通して過酸化水素がリアクター101に供給される。ヒドロキシルラジカル処理された後の処理水の大部分は、ヒドロキシルラジカル処理水ライン110を通じて活性炭塔111に送水され、ここで酸化剤（過酸化水素、オゾン）は分解され、活性炭処理された処理水は、イオン交換樹脂塔112に送水され、ここでイオン交換により有機酸等を除去され、イオン交換後の処理水としてイオン交換処理水ライン113に流出して来る。なお、160は、排ガス排出管である。

#### 【0022】実施例1

図1に示す装置において、10L容量のリアクター101に、6L/hrの流量で各種TOC値の原水を通水しながら、循環ポンプ132の吸引側の循環ライン133\*

\*に無声放電により発生させたオゾン进行供給し、また、過酸化水素ポンプ150により過酸化水素を連続的に供給した。TOC源はイソプロピルアルコール（IPA）であった。リアクター101においてヒドロキシルラジカルにより処理（TOC成分の酸化処理）された後の処理水110のTOC値をシーバス810型TOC計120〔シーバス社（米国）製〕によりオンラインで測定し、TOC計120からの測定信号をPID制御器121に送り、オゾン発生量をTOC計120の測定値が所定値となるようにPID制御器121により制御すると共に、過酸化水素/オゾン重量比=0.31/1となるように過酸化水素ポンプ150を制御し、この両者によりヒドロキシルラジカルの発生量を自動制御した。リアクター101内の水のpH値は7.5前後にほぼ一定に維持された。リアクター101からの処理水は活性炭塔111で処理し、酸化剤（O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）を分解後、イオン交換樹脂塔112によりイオン状有機物（有機酸）を除去した。このTOC成分除去処理の結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

原水TOC値 (mg/L)	酸化処理直後TOC値 (mg/L)	イオン交換後TOC値 (mg/L)
2	1.4	0.35
2	0.6	0.08
4	1.8	0.32
4	0.7	0.07
6	1.7	0.28
6	0.5	0.04

【0024】表1から分かるように、原水のTOC値が変動しても、酸化処理直後（活性炭処理前）の処理水のTOC値が一定になるようにすれば、イオン交換処理後の処理水のTOC値もそれと相応した値となるため、酸化処理直後の処理水のTOC値によりヒドロキシルラジカル発生量を制御することが有効であることが分かった。また、比較のために、イオン交換処理後の処理水のTOC値によるヒドロキシルラジカル発生量の制御も試みたが、ラグタイムが長すぎるため、安定な制御を行うことができなかった。

#### 【0025】実施例2

※ 【表2】

原水TOC値 (mg/L)	酸化処理直後TOC値 (mg/L)	イオン交換後TOC値 (mg/L)
4.3	2.5	0.25
4.5	1.8	0.11
6.6	2.6	0.22

※図1に示す装置において、実施例1と同じ条件で、界面活性剤をTOC源として含む原水の処理を行った。界面活性剤の主成分は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、スルフォ琥珀酸アルキルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル及びオレフィンである。リアクター101からの処理水は活性炭塔111で処理し、酸化剤（O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）を分解後、イオン交換樹脂塔112によりイオン状有機物（有機酸）を除去した。このTOC成分除去処理の結果を表2に示す。

【0026】

【表2】



【0027】表2から分かるように、原水のTOC値が変動しても、酸化処理直後（活性炭処理前）の処理水のTOC値が一定になるようにすれば、イオン交換処理後の処理水のTOC値もそれと相応した値となるため、酸化処理直後の処理水のTOC値によりヒドロキシルラジカル発生量を制御することが有効であることが分かった。また、比較のために、イオン交換処理後の処理水のTOC値によるヒドロキシルラジカル発生量の制御も試みたが、ラグタイムが長すぎるため、安定な制御を行うことができなかった。

#### 【0028】

【発明の効果】一般に、ヒドロキシルラジカルによるTOC成分の分解経路（一連の反応）は分解対象物質の種類により異なるが、殆どの有機物は最終段階においてプロピオン酸、酢酸、蟻酸等の低分子有機酸を経て二酸化炭素と水に変化する。従って、原水（TOC成分含有水）のTOC値やTOC源（TOC成分としての有機物質の種類）が異なっても、ヒドロキシルラジカルによる酸化処理によりTOC成分が少なくとも低分子有機酸にまで転化した段階では、二酸化炭素と水に転化した分は最早TOC成分では無いので、本発明の方法によれば、ヒドロキシルラジカルによる酸化処理後の処理水中のTOC値をかなり狭い範囲内（0.5～2.5mg/L）に入るようにすることができる。

【0029】また、ヒドロキシルラジカル発生装置からの処理水のTOC値は後段のイオン除去装置からの処理水のTOC値と一定の相関関係があるため、本発明の方法に従い、ヒドロキシルラジカル発生装置からの処理水のTOC値を所定値（0.5～2.5mg/L）となるようにヒドロキシルラジカル発生量を制御すると、ヒドロキシルラジカル発生装置からの処理水のTOC値に相応したイオン除去装置からの処理水のTOC値が得られ、イオン除去後の処理水のTOC値を0.3mg/L以下にすることができる。従って、本発明の方法によれば、安定且つ正確なTOC成分除去の制御を行うことが\*

\*できる。

【0030】なお、上記制御に加えて、イオン除去装置からの処理水のTOC値をモニタリング（監視）し、イオン除去後の処理水のTOC値が0.3mg/L以下となるようにヒドロキシルラジカル発生量を制御する操作を補助的に追加することも有効であり、これにより、イオン除去後の処理水のTOC値をより確実に0.3mg/L以下とすることができる。

【0031】このように、イオン除去後の処理水のTOC値を0.3mg/L以下にすれば、この処理水を超純水の製造工程に送ることができ、後段の超純水製造装置におけるUV酸化、RO処理等によりTOC値を更に0.02mg/L以下にすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例で用いた本発明のTOC成分除去の装置の一例を示すシステムフロー図である。

#### 【符号の説明】

- 101 リアクター
- 110 ヒドロキシルラジカル処理水ライン
- 111 活性炭塔
- 112 イオン交換樹脂塔
- 113 イオン交換処理水ライン
- 120 TOC計
- 121 PID制御器
- 122 制御用信号
- 123 過酸化水素ポンプ制御用信号
- 130 オゾン発生器
- 131 オゾン化ガスライン
- 132 循環ポンプ
- 133 循環ライン
- 140 原水ポンプ
- 141 原水ライン
- 150 過酸化水素ポンプ
- 151 過酸化水素ライン
- 160 排ガス排出管

特開平11-57752

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 2 F 1/78

FI  
C O 2 F 1/78

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[The technical field to which invention belongs]** Especially this invention relates to the control method of the TOC component removal for manufacture of the water which does not contain a TOC component substantially, for example, the pure water used for the washing production process of electronic industry, and ultrapure water, or recovery, and equipment about the control method of TOC component removal, and equipment.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** A hydroxyl radical with strong oxidizing power also generates each oxidation means independent twists of these by combining suitably ozone, a hydrogen peroxide, ultraviolet rays, various oxidation catalysts, etc. Since these oxidation means do not generate anythings other than an oxygen element and a hydrogen element, fear of secondary pollution is low and the salt load in latter processing also becomes low. Combination with the various, suitable oxidation means of the above [ feature / such ], and combination of ozone and alkali (with an oxidizer, although there is nothing, alkali) Generate a hydroxyl radical and oxidative degradation of the TOC component in TOC component content water (henceforth "raw water" by the way) is carried out by this. this combination -- a hydroxyl radical -- generating -- Performing TOC component removal from raw water for recovery of the pure water after using it for manufacture lists, such as pure water and ultrapure water, and ultrapure water is performed widely.

**[0003]** Thus, with the various combination of the various above-mentioned oxidation means, or the combination of ozone and alkali, although a hydroxyl radical occurs in common, such combination has the feature mutually different, respectively. For example, although it is usage with a classic combination of a hydrogen peroxide and ultraviolet rays (UV), since the reaction rate is slow, usually the reaction time of several hours or more is required. Although a reaction rate becomes quite quick since the combination of ozone and ultraviolet rays (UV) has very high UV absorption coefficient by ozone, both an initial cost and a running cost (the exchange costs of a power rate and an ultraviolet ray lamp are included) will increase for a black light. Although the combination of ozone and alkali has a quick reaction rate and is low, [ of a running cost ] In order to react by the alkali side, when a high-concentration TOC component exists, the reaction inhibition by radical scavengers, such as carbonate ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) and bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ), is received (in an alkali side). Since the amount of generation of a carbon dioxide also increases when the carbon dioxide which is one of the decomposition products of a TOC component exists as carbonate ion or bicarbonate and a high-concentration TOC component exists. On the other hand, although it falls, the combination of ozone and a hydrogen peroxide has little effect from a radical scavenger, and since it is economically advantageous, as for a little reaction rate, it has comparatively large use selection width of face. In addition, the carbonate ion of the operation as a radical scavenger is larger than the bicarbonate.

**[0004]** Moreover, in order to generate an organic acid as an intermediate product also in which the above-mentioned hydroxyl radical developmental mechanics, There is nothing in carrying out oxidative degradation even to a carbon dioxide and water completely still more substantially by this hydroxyl radical developmental mechanics, and removing a TOC component completely substantially. As an economical art It may leave a part not to be decomposed even into a carbon dioxide and water in the generated organic acid, and may remove using the deionizer device [for example, ion strippers, such as an ion exchange unit and reverse osmotic membrane (RO) equipment,] which prepared this organic-acid remainder in the latter part.

**[0005]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** Since control of a hydroxyl radical yield is not performed in almost all the cases of such TOC component removal, equipment is operated on a safety side. Therefore, a hydroxyl radical always serves as an excessive amount. Moreover, in some cases, feedforward control by the TOC value (TOC concentration)

of raw water is performed, but since a TOC value and the relation of a hydroxyl radical initial complement change by the source of TOC in the raw water which is a decomposition removal object (class of organic substance as a TOC component), they lack in accuracy in such feedforward control by the TOC value of raw water. Since the TOC value of the treated water which is not avoided, cannot secure stable control easily since the activated carbon of the activated carbon contactor for oxidizer decomposition formed before the ion stripper adsorbs in a TOC component or it is emitted, and is obtained from an ion stripper is very low, that time lag will become long on the other hand with the TOC value of the treated water obtained from the ion stripper if feedback control of the hydroxyl radical yield is carried out cannot secure sufficient control width of face easily.

[0006] This invention cancels the above defects of the conventional technology, and in removing a TOC component and manufacturing pure water by a hydroxyl radical's decomposing a TOC component content underwater TOC component to an organic acid at least, and processing the organic acid in the treated water obtained according to a deionizer device further, it uses as an offer plug the control method of TOC component removal and the equipment which enable control of stability and an exact hydroxyl radical yield.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention is completed based on a result of the following experiments which solve the above technical problems and which went to accumulate. Namely, this invention decomposes a TOC component content underwater TOC component to an organic acid at least by hydroxyl radical. In removing a TOC component and manufacturing pure water by processing an organic acid in treated water obtained with a deionizer means further A TOC value of treated water processed by hydroxyl radical is supervised. An yield of a hydroxyl radical is automatically controlled so that the TOC value may serve as 0.5 - 2.5 mg/L. A control method of TOC component removal characterized by making into 0.3 or less mg/L a final-treatment underwater TOC value processed by said deionizer means, A hydroxy radical generator for a hydroxyl radical to decompose a TOC component content underwater TOC component into a list to an organic acid at least, An ion stripper for removing an organic acid as a TOC component in treated water from said hydroxy radical generator, A TOC value of treated water from said hydroxyl radical generator is supervised. An yield of a hydroxyl radical is automatically controlled so that the TOC value may serve as 0.5 - 2.5 mg/L. Equipment of TOC component removal characterized by including a feedback control device for making a final-treatment underwater TOC value from said ion stripper into 0.3 or less mg/L is offered.

[0008] When having made preferably into 0.2 or less mg/L 0.3 or less mg/L of TOC values of treated water obtained from an ion stripper as mentioned above according to the result of an experiment which this invention person conducted and ultrapure water was manufactured from treated water from the above-mentioned ion stripper, it turned out that a TOC value can be made into 0.02 more or less mg/L by UV (ultraviolet rays) oxidation in latter ultrapure water equipments, RO processing (reverse osmotic membrane processing), etc.

[0009] Generally, although a decomposition path (a series of reactions) of a TOC component by hydroxyl radical changes with classes of quality of a decomposition object, almost all the organic substance changes to a carbon dioxide and water through low-molecular organic acids, such as a propionic acid, an acetic acid, and formic acid, in a culmination. Therefore, in a phase which almost all TOC component converted even into a low-molecular organic acid at least by oxidation treatment by hydroxyl radical, even if a TOC value and a source of TOC (class of organic substance as a TOC component) of raw water (TOC component content water) differ from each other, since there is already no part to have converted into a carbon dioxide and water of a TOC component, a TOC value in treated water after processing by hydroxyl radical enters within quite narrow limits.

[0010] If processing by combination of ozone and a hydrogen peroxide is made into an example, the TOC value range of the treated water will become about 0.5 to 2.5 mg/L. When it is the sources of TOC where the alcoholic system organic substance is main especially, the TOC value range of treated water by hydroxyl radical of this combination becomes about 0.5 to 1.5 mg/L. When the main sources of TOC of raw water are surfactants with large molecular weight, this TOC value range of treated water combine and according to a hydroxyl radical of \*\* becomes about 0.5 to 2.5 mg/L. Thus, if deionizer is further performed about obtained treated water, in 0.3 or less mg/L and almost all cases, a TOC value in treated water after deionizer will become 0.2 or less mg/L.

[0011] Thus, since a TOC value of treated water from a hydroxyl radical generator has fixed a correlation as a TOC value of treated water from a latter ion stripper, if a hydroxyl radical yield is controlled to become a predetermined value about a TOC value of treated water from a hydroxyl radical generator, a TOC value of treated water from an ion stripper which \*\*\*\*ed in a TOC value of treated water from a hydroxyl radical generator will be acquired.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Although the gestalt of desirable operation of this invention is explained hereafter, there is no this invention what is limited to these.

[0013] the TOC value of the treated water from ozone / hydrogen-peroxide reaction vessel (hydroxyl radical generator) -- the range of 0.5 - 2.5 mg/L -- if an ozone yield is controlled to become within the limits of 0.5 - 1.5 mg/L desirably, in 0.3 or less mg/L and almost all cases, the TOC value of the treated water after ion-exchange-resin processing (deionizer processing) will become 0.2 or less mg/L, for example. In this case, as for the amount of supply of a hydrogen peroxide, it is desirable to control so that plugging, and a hydrogen peroxide / ozone weight ratio are set to 0.2 / 1 - 0.4/1 so that it may be proportional to an ozone yield.

[0014] The same is almost said of the TOC component removal by the combination of ozone and alkali. namely, the TOC value of the treated water from ozone / alkali reaction vessel (hydroxyl radical generator) -- the range of 0.5 - 2.5 mg/L -- if an ozone yield is controlled to become within the limits of 0.5 - 1.5 mg/L desirably, in 0.3 or less mg/L and almost all cases, the TOC value of the treated water after ion-exchange-resin processing (deionizer) will become 0.2 or less mg/L. In this case, as for the addition of alkali, controlling by the pH value of treated water is desirable instead of making it be proportional to an ozone yield. pH of plugging and treated water -- an alkali side -- desirable -- 8-11 -- what is necessary is just to make it become the value of 8.5-10.5 within the limits still more preferably. In addition, generally, if a pH value is made high, a reaction rate will become large, but since the rate that the salt load in deionizer processing of ion-exchange-resin processing etc. becomes large so much since there are many additions of alkali, and a carbon dioxide exists as carbonate ion, or the bicarbonate, especially carbonate ion increases, the operation as a radical scavenger also increases. As alkali, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, etc. can be used, for example.

[0015] The same is almost said of the TOC component removal by the combination of ozone and ultraviolet rays (UV). namely, the TOC value of the treated water from ozone / UV reaction vessel (hydroxyl radical generator) -- the range of 0.5 - 2.5 mg/L -- if an ozone yield is controlled to become within the limits of 0.5 - 1.5 mg/L desirably, in 0.3 or less mg/L and almost all cases, the TOC value of the treated water after ion-exchange-resin processing (deionizer) will become 0.2 or less mg/L. It is the ratio of plugging, and the amount of UV lamp outputs / ozone yield so that it may be desirable to interlock the amount of outputs of an ultraviolet-rays (UV) lamp with an ozone yield, and to control it in this case and the amount of UV lamp outputs may be proportional to an ozone yield 0.2 - 5 kw/kg-O<sub>3</sub>. What is necessary is just to control to become. Although any of the low-pressure mercury lamp whose dominant wavelength is 254nm and whose dominant wavelength is 254nm and 185nm, and the high-pressure mercury lamp whose dominant wavelength is 365nm are sufficient as an ultraviolet ray lamp to be used, the dominant wavelength uses preferably the low-pressure mercury lamp which is 254nm.

[0016] Although the gestalt of desirable operation mentioned above described the case of each combination of ozone/hydrogen peroxide, ozone/alkali, and ozone/ultraviolet rays (UV) as hydroxyl radical developmental mechanics. The Fenton oxidation (Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) / ultraviolet rays (UV), ozone/oxidation catalyst, AOP(s), such as catalysts (TiO<sub>2</sub> etc.) / ultraviolet rays (UV), -- law (advanced oxidation processes) From the method called law, it chooses, and two or more methods can be combined further and can also be used. the method of the combination which could also use various kinds of methods called an advanced oxidation process, and was explained in full detail, and AOP -- For example, it is combinable with multistage, and it can combine like for example, ozone / hydrogen peroxide / ultraviolet rays (UV), and can also use for one step. Moreover, as the generating method of ozone, various kinds of methods, such as a silent discharge method and a water electrolysis method, can be used.

[0017] In order that the treated water after processing by the hydroxyl radical may evade the bad influence which the oxidizer which remains causes deterioration of materials, such as ion exchange resin used in a latter ion stripper and a reverse osmotic membrane, usually removal of the oxidizer which remains is performed in advance of deionizer. although methods, such as activated carbon treatment, reducing-agent (for example, sodium sulfite) impregnation, UV irradiation, and reduction catalyst (for example, palladium system catalyst) contact, can be mentioned as the removal method of a residual oxidizer -- activated carbon treatment -- low cost -- and it is simple also in equipment and desirable.

[0018] although the gestalt of desirable operation mentioned above described as an example the case where ion-exchange-resin processing performed deionizer -- deionizer -- various kinds of ion-exchange methods (equipment) and a reverse osmotic membrane (RO) -- it can carry out using ion removal methods (equipment), such as law (equipment).

[0019] In addition, in addition to the above-mentioned control by this invention method, monitoring (monitor) of the TOC value of the treated water from an ion stripper is carried out, it is also effective to add the actuation which control: a hydroxyl radical yield auxiliary so that the TOC value of the treated water after deionizer may become 0.3 or less mg/L, and thereby, the TOC value of the treated water after deionizer can be more certainly made into 0.3 or less mg/L.

[0020]

[Example] Although the following examples explain this invention still more concretely by making TOC component removal processing by the combination of ozone/hydrogen peroxide into an example, there is no this invention what is

limited to these.

[0021] Although the TOC component stripper used for drawing 1 in the example is shown, this drawing is also system flow drawing showing an example of the equipment of this invention. Water is supplied to raw water to a reactor 101 by the raw water conveying pump 140 from raw water Rhine 141 with a hydroxyl radical generator at this reactor 101. It serves as the signal 123 for hydrogen-peroxide pump controls interlocked with the ozone yield, and controls the hydrogen-peroxide pump 150 while a TOC value is measured with TOC analyzer 120, the signal 122 for control is transmitted from the PID-control machine 121 based on this TOC value and some treated water after hydroxyl radical processing was carried out by the reactor 101 controls an ozonator 130. The ozonization gas produced with the ozonator 130 is poured into the circulation line 133 connected with the reactor 101 through the ozonization gas line 131, and is supplied to a reactor 101 by the circulating pump 132. In addition, various means, such as a diffuser (diffuser, diffusion plate), ejector mechanism (ejector), and a line mixer (inch-line mixer), can perform dissolution of ozone. A hydrogen peroxide is supplied to a reactor 101 through hydrogen-peroxide Rhine 151 with the hydrogen-peroxide pump 150. the treated water by which water was supplied by the activated carbon filter 111 through hydroxyl radical treated water Rhine 110 to the great portion of treated water after hydroxyl radical processing was carried out, the oxidizer (a hydrogen peroxide, ozone) was disassembled here, and activated carbon treatment was carried out -- ion exchange resin -- water is supplied by the column 112, the ion exchange removes an organic acid etc. here, and it flows into ion-exchange-treatment water Rhine 113 as treated water after the ion exchange. In addition, 160 is an exhaust gas exhaust pipe.

[0022] In the equipment shown in example 1 drawing 1, letting the raw water of various TOC values flow by the flow rate of 6 L/hr, the ozone generated by silent discharge was supplied to the circulation line 133 by the side of suction of a circulating pump 132, and the hydrogen peroxide was continuously supplied to the reactor 101 of 10L capacity with the hydrogen-peroxide pump 150. The source of TOC was isopropyl alcohol (IPA). The TOC value of treated water 110 after being processed by the hydroxyl radical in the reactor 101 (oxidation treatment of a TOC component) is measured on-line with C bus 810 mold TOC analyzer 120 [the C bus company (U.S.) make]. While controlling by the PID-control machine 121 so that the measured value of TOC analyzer 120 serves as delivery in the measurement signal from TOC analyzer 120 and serves as an ozone yield the PID-control machine 121 with a predetermined value A hydrogen peroxide / ozone weight ratio = the hydrogen-peroxide pump 150 was controlled to become 0.31/1, and the yield of a hydroxyl radical was automatically controlled by these both. The pH value of the water in a reactor 101 was maintained almost uniformly before and behind 7.5. the treated water from a reactor 101 -- an activated carbon filter 111 -- processing -- ion exchange resin after disassembling an oxidizer (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>) -- the column 112 removed the ion-like organic substance (organic acid). The result of this TOC component removal processing is shown in a table 1:

[0023]

[A table 1]

----- Raw water TOC value Immediately after [ oxidation treatment ] TOC value After [ the ion exchange ] TOC value (mg/L) (mg/L) (mg/L)

----- 2 1.4 0.35 2 0.6 0.08 4 1.8 0.32 4 0.7 0.07 6 1.7 0.28 60.5 0.04 -----

- [0024] Since the TOC value of the treated water after ion exchange treatment would also turn into it and a value in which it \*\*\*\*ed if it is made for the TOC value of the treated water immediately after oxidation treatment (before activated carbon treatment) to become fixed even if it changes the TOC value of raw water as shown in a table 1, it turned out that it is effective to control a hydroxyl radical yield by the TOC value of the treated water immediately after oxidation treatment. Moreover, although control of the hydroxyl radical yield by the TOC value of the treated water after ion exchange treatment was also tried for the comparison, since ragtime was too long, stable control was not able to be performed.

[0025] In the equipment shown in example 2 drawing 1, the raw water which contains a surfactant as a source of TOC on the same conditions as an example 1 was processed. The principal components of a surfactant are polyoxyethylene alkyl ether, sulfo succinic acid alkyl ether, diethylene-glycol mono-benzyl ether, and an olefin. the treated water from a reactor 101 -- an activated carbon filter 111 -- processing -- ion exchange resin after disassembling an oxidizer (O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>) -- the column 112 removed the ion-like organic substance (organic acid). The result of this TOC component removal processing is shown in a table 2.

[0026]

[A table 2]

----- Raw water TOC value Immediately after [ oxidation treatment ] TOC value After [ the ion exchange ] TOC value (mg/L) (mg/L) (mg/L)

----- 4.3 2.5 0.25 4.5 1.8 0.11 6.6 2.6 0.22 6.5 1.9 0.09 ----- [0027]

Since the TOC value of the treated water after ion exchange treatment would also turn into it and a value in which it

\*\*\*\*ed if it is made for the TOC value of the treated water immediately after oxidation treatment (before activated carbon treatment) to become fixed even if it changes the TOC value of raw water as shown in a table 2, it turned out that it is effective to control a hydroxyl radical yield by the TOC value of the treated water immediately after oxidation treatment. Moreover, although control of the hydroxyl radical yield by the TOC value of the treated water after ion exchange treatment was also tried for the comparison, since ragtime was too long, stable control was not able to be performed.

[0028]

[Effect of the Invention] Generally, although the decomposition path (a series of reactions) of the TOC component by the hydroxyl radical changes with classes of quality of a decomposition object, almost all the organic substance changes to a carbon dioxide and water through low-molecular organic acids, such as a propionic acid, an acetic acid, and formic acid, in a culmination. Therefore, even if the TOC value and the source of TOC (class of organic substance as a TOC component) of raw water (TOC component content water) differ from each other In the phase which the TOC component converted even into the low-molecular organic acid at least by oxidation treatment by the hydroxyl radical Of a TOC component, since there is no part to have converted into a carbon dioxide and water, according to the method of this invention, it can already enter the TOC value in the treated water after oxidation treatment by the hydroxyl radical within quite narrow limits (0.5 - 2.5 mg/L).

[0029] Moreover, since the TOC value of the treated water from a hydroxyl radical generator has fixed a correlation as the TOC value of the treated water from a latter ion stripper, If a hydroxyl radical yield is controlled according to the method of this invention to become a predetermined value (0.5 - 2.5 mg/L) about the TOC value of the treated water from a hydroxyl radical generator The TOC value of the treated water from an ion stripper which \*\*\*\*ed in the TOC value of the treated water from a hydroxyl radical generator is acquired, and the TOC value of the treated water after deionizer can be made into 0.3 or less mg/L. Therefore, according to the method of this invention, control of stability and exact TOC component removal can be performed.

[0030]. In addition, in addition to the above-mentioned control, monitoring (monitor) of the TOC value of the treated water from an ion stripper is carried out, it is also effective to add the actuation which controls a hydroxyl radical yield auxiliary so that the TOC value of the treated water after deionizer may become 0.3 or less mg/L, and thereby, the TOC value of the treated water after deionizer can be more certainly made into 0.3 or less mg/L.

[0031] Thus, if the TOC value of the treated water after deionizer is made into 0.3 or less mg/L, this treated water can be sent to the manufacturing process of ultrapure water, and a TOC value can be made into 0.02 more or less mg/L by UV oxidation in latter ultrapure water equipments, RO processing, etc.

---

[Translation done.]